

## ⑯ 公開特許公報 (A) 平2-308863

⑤ Int. Cl. 5

C 09 B 47/04  
67/12

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)12月21日

7537-4H  
7433-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 オキシチタニウムフタロシアニンの製造法

② 特願 平1-128426

② 出願 平1(1989)5月22日

③ 発明者 高岸 岩雄 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成株式会社  
総合研究所内

④ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑤ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明細書

## 1 発明の名称

オキシチタニウムフタロシアニンの製造法

## 2 特許請求の範囲

(1) ジクロロチタニウムフタロシアニン及び/  
又はジブロモチタニウムフタロシアニンを炭  
素数々以上のアルコール類と接触させること  
を特徴とするオキシチタニウムフタロシアニ  
ンの製造法

## 3 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明はオキシチタニウムフタロシアニン  
(以下 TiOPc と略記する) の製造法に係わる  
ものである。

## (従来の技術)

フタロシアニン類は、塗料・印刷インキ・樹  
脂の着色或は電子材料として有用な化合物であ  
り、近時電子写真感光体用材料として盛んに用  
いられるようになった。

本発明者は、TiOPc の製造方法について種々

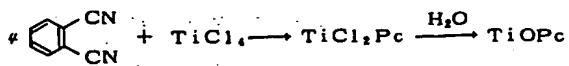
検討した結果、TiOPc の 3 種の結晶形の存  
在を確認し、それらの製造方法を提案した(特  
開昭62-256865号、特開昭62-  
256867号、特開昭63-366号)。

その方法は、反応時の昇温速度、反応後の沪過  
温度等を微妙に制御する必要があり、ややもす  
ると 2 種の結晶形の混合物が得られるうらみが  
あつた。

又、特開昭61-317050号公報によれば、ジクロロチタニウムフタロシアニン(以下  
TiCl<sub>2</sub>Pc と略記する)を液アンモニア水と共に加熱した後アセトン洗浄して TiOPc を得て  
いるが、操作が煩雑で、結晶形も 2 種類の混合  
物になり易い欠点がある。

## (発明が解決しようとする問題点)

前述の如く、従来法はフタロジニトリルと四  
塩化チタンとの結合反応で生成する TiCl<sub>2</sub>Pc  
を、水又はアンモニア水で加水分解することに  
よって TiOPc を得ているが、前述の欠点のみ  
ならず、TiCl<sub>2</sub>Pc の次式



における加水分解に長時間を要すること、得られる TiOPc の結晶化度が低く、更に N-メチルピロリドンやアセトン等による処理が必要である等の問題を内包している。

本発明者は、かかる問題点を解決し容易に TiOPc を取得すべく鋭意検討した。

#### (問題点を解決するための手段)

その結果、驚くべきことに、  $\text{TiCl}_2\text{Pc}$  及び/又はジブロモチタニウムフタロシアン (以下、  $\text{TiBr}_2\text{Pc}$  と略記する) を炭素数 4 以上のアルコール類と接触させることにより、極めて簡単に TiOPc の結晶が得られることを見出し、本発明に到達した。

又、本発明の方法によって得られる TiOPc の結晶は、 X 線回折スペクトルにおいて、プラック角 ( $20 \pm 0.2^\circ$ )  $7.6^\circ$ 、  $10.2^\circ$ 、  $22.3^\circ$ 、  $25.3^\circ$ 、  $28.6^\circ$  に主たる回折ピークを有しており、単一結晶形の TiOPc であることが判明

- 3 -

き、常温でも可能であるが、好ましくは  $5.0 \sim 20.0^\circ\text{C}$  の範囲である。温度が高い程 TiOPc の生成速度が速いので、沸点の高いアルコール類を用いるのが有利である。接触時間はアルコールの種類と量及び温度によって異なるが、通常、  $130^\circ\text{C}$  の場合、  $1 \sim 2$  時間で十分である。

$\text{TiCl}_2\text{Pc}$ 、 $\text{TiBr}_2\text{Pc}$  と炭素数 4 以上のアルコールの使用重量比については特に制限はないが、一般に接触効率、操作性等を考慮すれば、  $1 : 5 \sim 10.0$  の範囲が好ましい。アルコール類の使用量が少なすぎる場合は、  $\text{TiCl}_2\text{Pc}$  との接触効率が悪くなり、 TiOPc の生成速度が低下する。又、上記の範囲以上用いても、 TiOPc の生成速度は大きくならないので無意味である。

$\text{TiCl}_2\text{Pc}$ 、 $\text{TiBr}_2\text{Pc}$  と炭素 4 以上のアルコールの接触方法にも特に制限はないが、搅拌槽で两者を混合する方法が好適である。これ以外の方法としては、  $\text{TiCl}_2\text{Pc}$ 、 $\text{TiBr}_2\text{Pc}$  を充填したカラムにアルコール類を流通させる方法が

した。即ち、従来法に属々認められる他の結晶形の TiOPc は混在しない。

更に又、本発明方法で得られる TiOPc は、結晶化度も十分高く、そのままでも実用に耐え得るものであるが、必要に応じて水、メタノール、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒処理を行なうこともできる。

本発明に用いられるアルコール類は、炭素数 4 以上のものであれば任意に選択できる。例えば、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、シクロペントノール、シクロヘキサノール等の脂肪族又は脂環式アルコール類、ベンジルアルコール、 $\beta$ -フェニルエチルアルコール等の芳香族置換アルコール類等が挙げられる。勿論、上記以外のアルコール類も適用可能であり、ニトロ基、メトキシ基、ハロゲン等を含むアルコール類でもよい。

$\text{TiCl}_2\text{Pc}$ 、 $\text{TiBr}_2\text{Pc}$  と炭素数 4 以上のアルコール類を接触させる時の温度は任意に選択で

- 4 -

あるが、要するに両者を接触させる方法であればよい。

#### (発明の効果)

以上詳述した如く、本発明方法は従来法に比べて極めて簡単に得られ、而も特定の結晶形を有する TiOPc が選択的に得られるので、工業的規模での製造にも極めて有利である。

#### (実施例)

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

#### 実施例 1

温度計、搅拌器、還流冷却器を備えた 1/4 反応フラスコに、オルトフタロジニトリル 9.39 (0.359 モル) と α-クロルナフタレン 600 mg を仕込み、搅拌下、四塩化チタン 2.0 mL (0.183 モル) を加えて  $20.0^\circ\text{C}$  に昇温した。同温度で 5 時間反応し、反応液を  $120^\circ\text{C}$  まで冷却した後、熱湯過して  $\text{TiCl}_2\text{Pc}$  の緑青色混

- 5 -

-482-

- 6 -

ケーキ 110 g を得た。

次に、温度計、攪拌器、還流冷却器を備えた 1 l 反応フラスコに  $TiCl_3 \cdot P_2O_5$  の湿ケーキ 110 g とノルマルブタノール 600 ml を仕込み、攪拌下 118 °C で 2 時間還流した後沪過して  $TiOPc$  の青色結晶 75 g (乾燥重量) を得た。収率 73 %。

得られた結晶の粉末 X 線回折スペクトルは、図-1 に示したように、ブラック角 ( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )  $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $22.3^\circ$ 、 $25.3^\circ$ 、 $28.6^\circ$  に特徴的な回折ピークを有していた。

又、元素分析値は次の通りであった。

	C	H	N
理論値 (%)	66.68	2.80	19.44
実測値 (%)	66.40	2.59	19.23

#### 実施例 2 ~ 6、比較例 1、2

アルコールの種類と処理条件を変えた以外は、実施例 1 と同様に実験した結果を次表に示す。

処理条件	アルコールの種類	生成物		
		温度 (°C)	時間 (hr)	収量 (g)
実施例-2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH	62	3	78
-3	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> OH	138	2	79
-4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH	150	2	71
-5	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	150	2	67
-6	(H)-OH	150	2	73
比較例-1	CH <sub>3</sub> OH	65	5	84
-2	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH	62	3	87

- 8 -

粉末 X 線回折スペクトルから、比較例 1 で得られた生成物は  $TiCl_3 \cdot P_2O_5$  が主成分と考えられる。また、比較例 2 で得られた生成物は  $TiOPc$  の 2 種以上の結晶形の混合物と考えられる。

#### 図面の簡単な説明

図-1 は実施例 1 で得られた  $TiOPc$  の粉末 X 線回折スペクトルである。

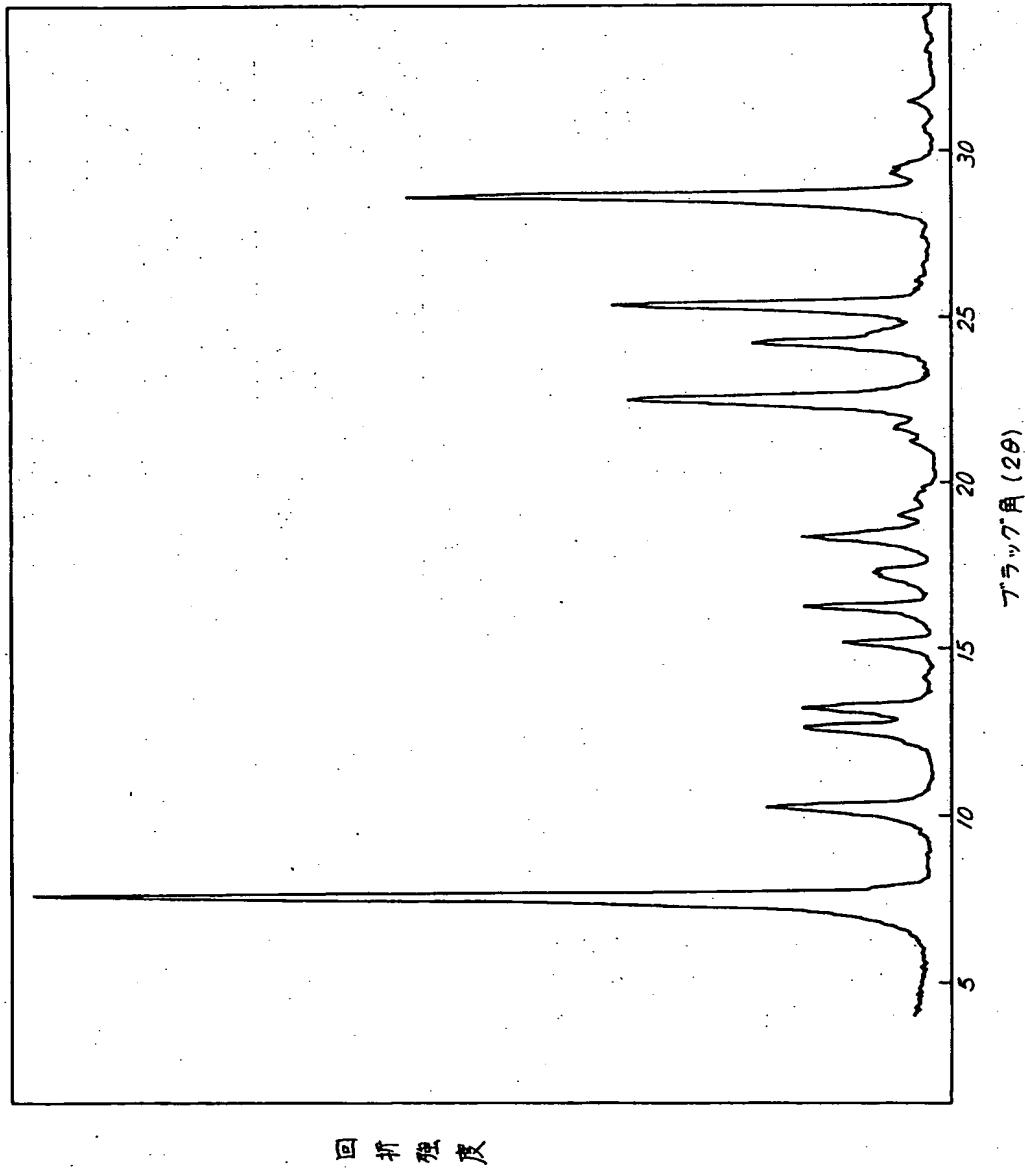
図-2 は比較例 1 で得られた生成物の粉末 X 線回折スペクトルであり、図-3 は比較例 2 で得られた生成物の粉末 X 線回折スペクトルである。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

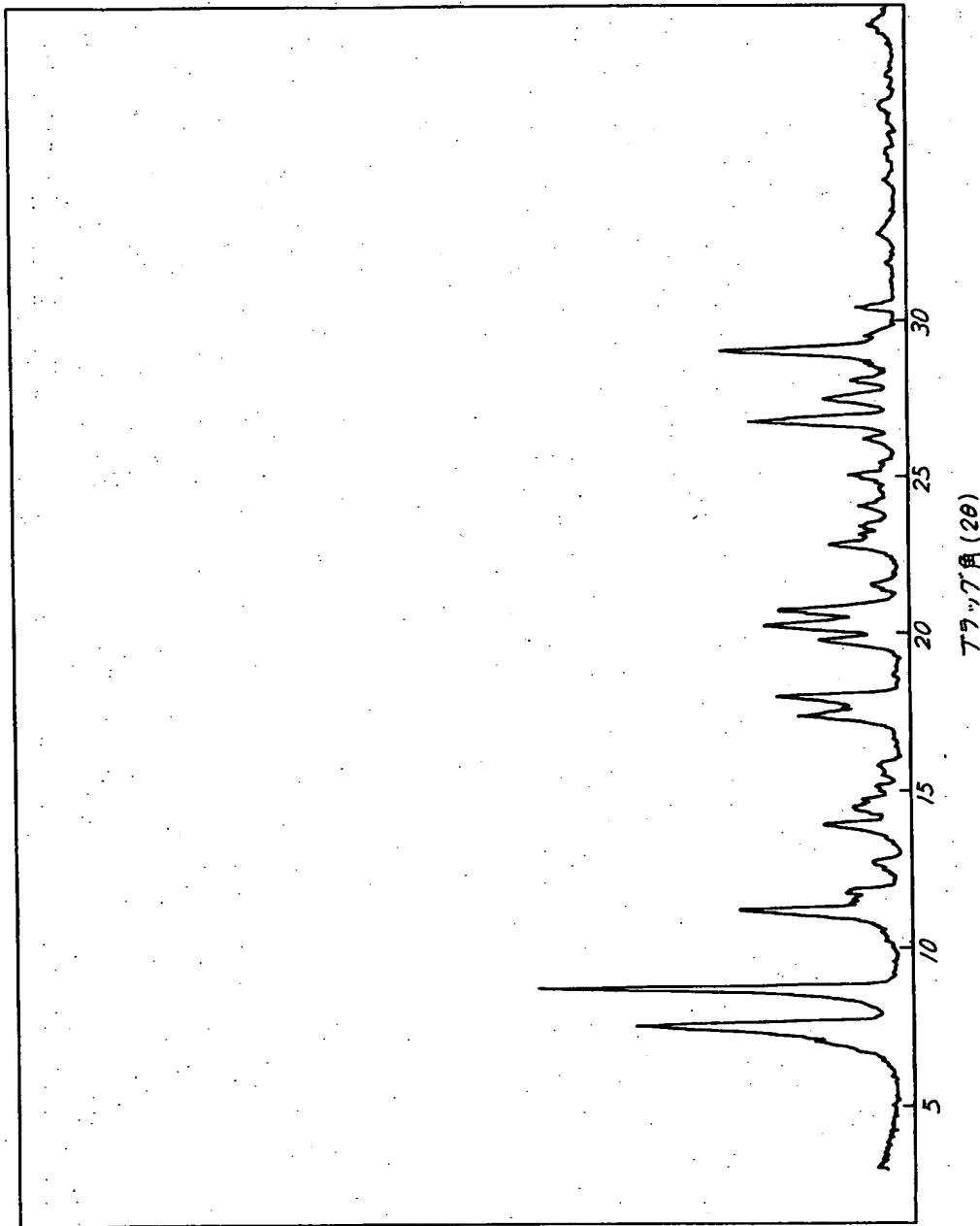
(ほか 1 名)

図-1



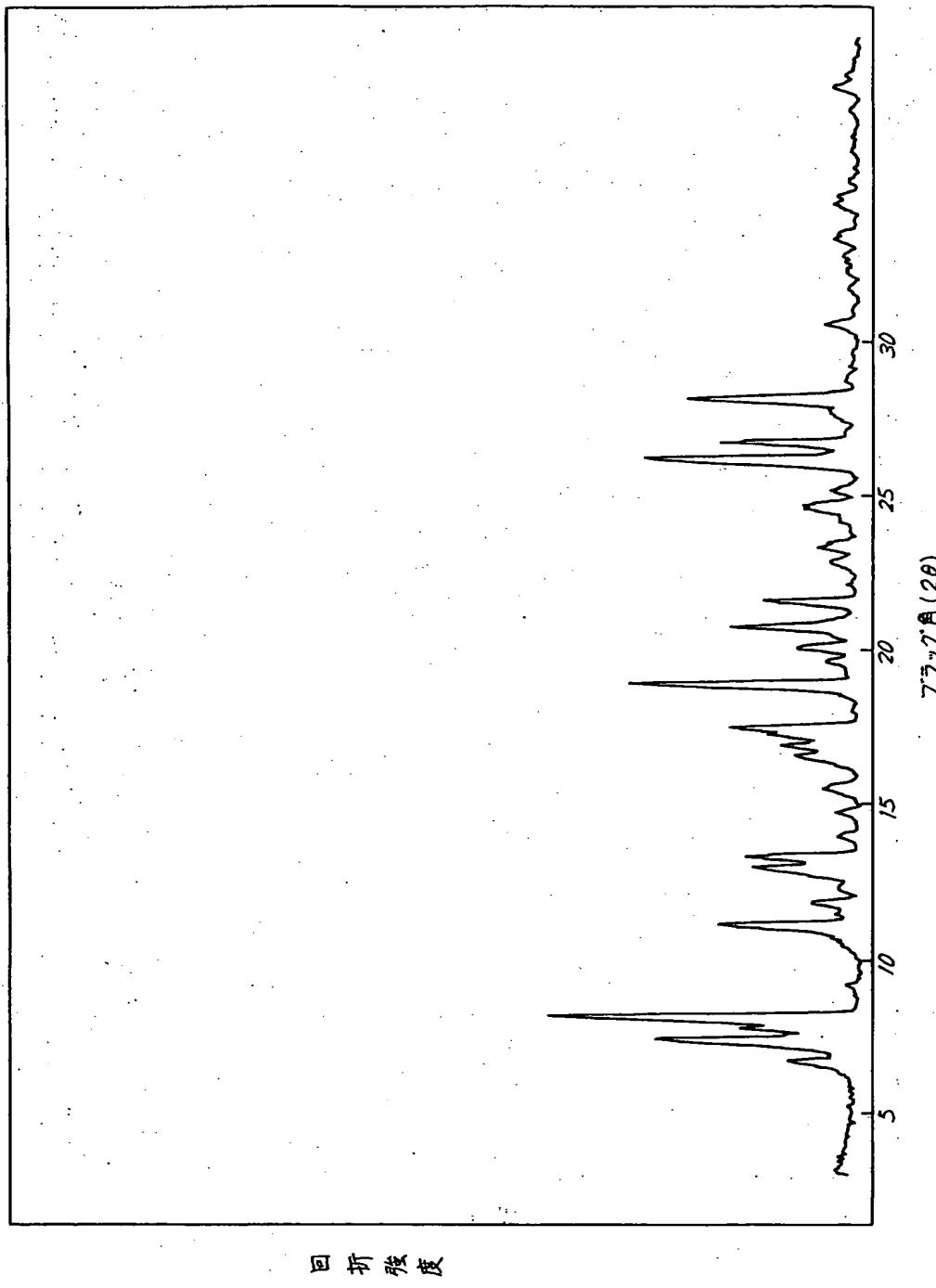
回折強度

図 - 2



回折強度

図-3



回折強度